

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-031827

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

G02F 1/39

A61B 18/20

G02F 1/37

(21)Application number : 2000-218886

(71)Applicant : TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD

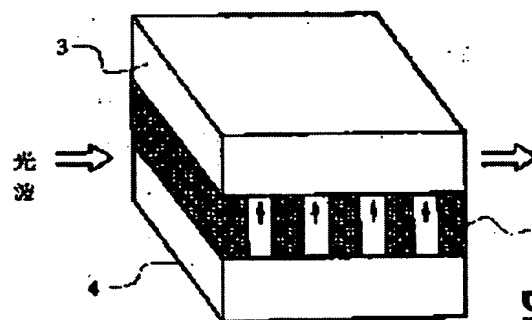
(22)Date of filing : 19.07.2000

(72)Inventor : ITO HIROMASA
NAKAMURA KOICHIRO(54) PERIODIC POLARIZATION REVERSAL NONLINEAR OPTICAL MATERIAL WITH
STRUCTURE HAVING INCREASED EFFECTIVE OPENING AREA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonlinear optical material with a polarization reversal structure having a large effective opening area.

SOLUTION: Using a nonlinear optical material with a structure consisting of the nonlinear optical material with the periodic polarization reversal structure held between upper and lower single-polarized nonlinear optical material layers and joined thereto increases the effective opening area of a crystal and reduces distortion in a beam shape of a transmitted light wave. Consequently the nonlinear optical material with the polarization reversal structure capable of high output and with large crystal thickness is easily obtained without necessitating a high technology.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-31827
(P2002-31827A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 2 F 1/39		G 0 2 F 1/39	2 K 0 0 2
A 6 1 B 18/20		1/37	4 C 0 2 6
G 0 2 F 1/37		A 6 1 B 17/36	3 5 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-218886(P2000-218886)

(22) 出願日 平成12年7月19日 (2000.7.19)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年1月20日～
21日 社団法人レーザー学会主催の「レーザー学会学術
講演会第20回年次大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 899000035

株式会社 東北テクノアーチ
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地

(72) 発明者 伊藤 弘昌

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉390-82

(72) 発明者 中村 孝一郎

宮城県仙台市太白区富沢2丁目17番32号
ピエス富沢203号

(74) 代理人 100098729

弁理士 重信 和男 (外1名)

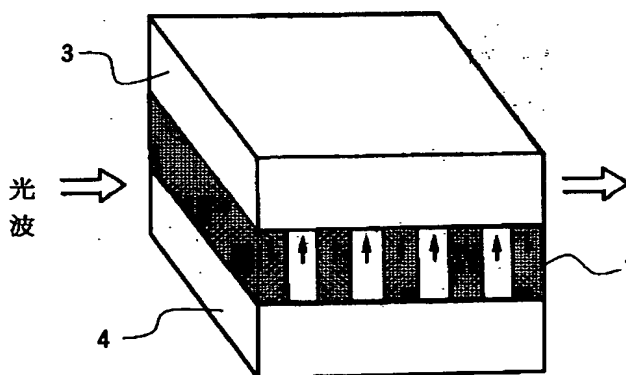
Fターム(参考) 2K002 AA07 AB12 BA01 CA03 EA03
FA25 FA27 GA10 HA20 HA21
4C026 AA02 AA03 AA04 BB02 BB07
BB08 FF32

(54) 【発明の名称】 増大化された有効開口面積を持つ構造の周期分極反転非線形光学材料

(57) 【要約】

【課題】 有効開口面積の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を提供する。

【解決手段】 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料を単分極の非線形光学材料で上下から挟んで接合されている構造を有する非線形光学材料により、結晶の有効開口面積が増大化せしめられ、さらに通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化できる。かくして、高度な技術を要せず、容易に且つ高出力が可能な結晶厚の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料を単分極の非線形光学材料で上下から挟んで接合されている構造を有する非線形光学材料。

【請求項 2】 単分極の非線形光学材料の屈折率が周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料と同じであるかあるいはそれよりも小さいものであることを特徴とする請求項 1 記載の非線形光学材料。

【請求項 3】 周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶に単分極の光学結晶を上下から融着せしめてある構造を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非線形光学材料。

【請求項 4】 周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶の有効開口面積が増大化せしめられているものである請求項 1～3 のいずれか一記載の非線形光学材料。

【請求項 5】 通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化できるものである請求項 1～4 のいずれか一記載の非線形光学材料。

【請求項 6】 結晶が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ [ここで、 $\text{M}^1=\text{K}$ 、 Rb 、 Tl 、 Cs など、 $\text{M}^2=\text{P}$ 、 As など] 及びこれらに種々の元素をドーブしたものから成る群から選ばれたものの z 板である請求項 1～5 のいずれか一記載の非線形光学材料。

【請求項 7】 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料をその上下から単分極の非線形光学材料を融着せしめることを特徴とする周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料を単分極の非線形光学材料で上下から挟んでいる構造を有する非線形光学材料の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれか一記載の非線形光学材料を製造することを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～6 のいずれか一記載の非線形光学材料を使用していることを特徴とする波長変換装置。

【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれか一記載の非線形光学材料を使用していることを特徴とする光情報処理装置。

【請求項 11】 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料（非線形光学結晶）を単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）で上下から挟んで接合することにより、周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学材料（非線形光学結晶）の有効開口面積を増大化せしめることを特徴とする方法。

【請求項 12】 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料（非線形光学結晶）を単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）で上下から挟んで接合することにより、周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学材料（非線形光学結晶）を通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分極反転構造を有する非線形光学材料及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、非線形光学結晶の有効開口面積の増大化された非線形光学材料そして通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化できる非線形光学材料並びにその製造方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】非線形光学材料とは、電圧を印加すると該材料の屈折率が変化したり、強い電界強度のレーザー光入射により材料内部に非線形分極を生じさせ、入射レーザー光を他の波長の光に変換したりするなどといった光の波長を変換したりするなどの非線形光学現象を示す材料である。非線形光学材料は、その機能を利用して波長変換、光シャッター、光変調器、光路切換えスイッチ、光 IC、光メモリーなどの非線形光エレクトロニクス素子としての応用が期待されている。特に、波長変換分野においては従来の固体レーザーの波長域を拡大する目的から盛んに研究されている。非線形光学材料としては、無機非線形光学材料または有機非線形光学材料が挙げられ、例えば強誘電体結晶などが好ましく使用されている。強誘電体結晶とは、自然分極を生じる結晶、すなわち、外から電場を加えなくとも結晶の表面に正または負の分極電荷が現れる結晶で、外からの電場によって分極が反転可能なものを指している。

【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】非線形光学材料の分極を周期的に反転したものは、該材料に入射および出射する光の波長に適した周期を形成することで、効率良く入射光の波長を変換することができるなどのことから、光波長変換効率の向上や設計の自由度を高めるに有用と期待されている。図 1 には周期的分極反転構造が模式的に示されている。光波長変換の高出力化は、通過させるレーザー光の強度を増加させることにより可能であり、より高強度のレーザー光を通過させるためには、周期分極反転した結晶が厚いもの（すなわち、分極方向（普通は、Z 軸方位（結晶の C 軸））に対する厚さ（以下、「結晶厚」という）が大きいもの）を用いることが必要である。また、分極反転構造を有する非線形光学材料を波長変換結晶として用いる場合、結晶厚が大きい結晶であれば、入射するレーザービーム径を大きくでき、その結果、レーザー光密度を下げることもでき、レーザーによる結晶破壊を回避し、大きな出力を得ることができる。

50 【0004】しかしながら、分極軸を反転させるためには、一般的には高電圧を分極軸に沿って印加する必要がある、その場合厚い結晶の分極を反転することは大変難しく現在のところ不可能である。例えば、 LiNbO_3 (LN) 結晶の場合、普通反転に要する電界としては、21 kV/mm

とされているが、1 mm以上の結晶の反転は難しい。また、例えば非線形光学材料としてLN等を用いて結晶厚の大きい分極反転構造を作製しようとする場合、外部から直流またはパルス状の高電圧を印加する方法を用いると分極反転に要する印加電圧も高くなり、反転構造の形状制御が困難になるばかりでなく、電子雪崩現象による結晶破壊が発生する可能性が高くなる。

【0005】こうした問題の解決策の一つとして、結晶厚の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を得るために、単一の分極方向を有する非線形光学材料を、その分極方向が交互になるように貼り合わせ、高温熱処理して拡散接合する方法（例えば、米国特許第5,355,247号、同第5,475,526号明細書）が提案されている。しかしながら、任意波長の波長変換結晶を得るためには、予め波長変換結晶の板の厚さ（分極反転周期は一般に数十 μm 以下であるので、結晶の板の厚さもそれぞれ数十 μm 以下のものである）を決定してから作製しなければならないが、貼り合わせる結晶の板の厚さを精密に且つ均一なものとし、そしてそれを大量に得ることは不可能に近く、さらにコストも高くなる。従って、多種の分極反転構造を有する非線形光学材料を作製することは実際上大変困難であるし、また多くの時間と労力を必要とし、高価なものになるという問題があった。

【0006】また、分極反転構造を有する非線形光学材料の複数を、両面露光器などを用いて光学顕微鏡で観察しながら、同一の分極反転周期を有する他の非線形光学材料と貼り合わせることも考えられる。しかしながら、分極反転周期は一般に数十 μm 以下であり、光学顕微鏡で観察しながら精度よく周期を合わせるには高度な技術を必要とする。また、周期を合わせたとしても、その相互位置を拘束する力がないため、貼り合わせるまでの工程で位置ずれを起こしやすいという問題もある。さらに、分極反転領域を有する面に凹凸を付与し、該凹凸を嵌合する形態のものも提案されている（例えば、特開平10-254000号公報）が、嵌合部分の密着性や光に対する特性に問題があり、必ずしも満足しうるものではない。また、分極を反転するのに必要な電圧が低い結晶を用いるという方法も提案されているが、こうした結晶ではその結晶の成長が困難であるという問題がある。いずれにしても、従来の手法では、光波長変換に利用した場合、出力が十分に大きくできないという問題もあった。

【0007】本発明の目的は、有効開口面積が増大化されており、高い変換効率を有すると共に高出力を達成できる分極反転構造を有する非線形光学材料およびそのような非線形光学材料を容易に製造する方法を提供することである。また、本発明の目的は、入射するレーザービーム径を大きくでき、その結果、レーザー光密度を下げることで、レーザーによる結晶破壊を回避しつつ、大きな出力を得ることができる分極反転構造を有する非線形光学材料およびそのような非線形光学材料を容易に

製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、周期的に分極軸を反転した非線形光学材料（非線形光学結晶）にサンドイッチする形態で（通常はz板を上下から挟む形態で）、単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）を接合（通常は融着）すると、周期的に分極軸を反転した非線形光学材料部分（非線形光学結晶部分）を通過するビームのサイズを増大させることができ、その結果、周期的に分極軸を反転した非線形光学材料部分（非線形光学結晶部分）の有効開口面積を増大させることができることを見出してなされたものである。また、本発明では、周期的に分極軸を反転した非線形光学材料（非線形光学結晶）に単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）を接合（通常は融着）することによって、該接合された非線形光学材料（非線形光学結晶）に光波を通過させると、その光波のビーム形状の歪みを減少せしめることができ、高出力を得ることができる。

【0009】本発明は、

〔1〕 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料を単分極の非線形光学材料で上下から挟んで接合されている構造を有する非線形光学材料；

〔2〕 単分極の非線形光学材料の屈折率が周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料と同じであるかあるいはそれよりも小さいものであることを特徴とする上記

〔1〕記載の非線形光学材料；

〔3〕 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料とそれを上下から挟んでいる単分極の非線形光学材料とは互いに融着されているものであることを特徴とする上記〔1〕又は〔2〕記載の非線形光学材料；

〔4〕 周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶を単分極の光学結晶で上下から融着された構造を有することを特徴とする上記〔1〕～〔3〕のいずれか一記載の非線形光学材料；

〔5〕 周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶の有効開口面積が増大化せしめられているものである上記〔1〕～〔4〕のいずれか一記載の非線形光学材料；

〔6〕 通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化できるものである上記〔1〕～〔5〕のいずれか一記載の非線形光学材料；

〔7〕 結晶が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ （ここで、 $\text{M}^1=\text{K}$ 、 Rb 、 Tl 、 Cs などで、 $\text{M}^2=\text{P}$ 、 As など）及びこれらに種々の元素をドーブしたものから成る群から選ばれたものである上記〔1〕～〔6〕のいずれか一記載の非線形光学材料；

〔8〕 結晶が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ （ここで、 $\text{M}^1=\text{K}$ 、 Rb 、 Tl 、 Cs などで、 $\text{M}^2=\text{P}$ 、 As など）及びこれらに種々の元素をドーブしたものから成る群から選ばれたもののz板である上記〔1〕～〔7〕のいずれか

一記載の非線形光学材料；

【0010】〔9〕 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料をその上下から単分極の非線形光学材料を融着せしめることを特徴とする周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料を単分極の非線形光学材料で上下から挟んでいる構造を有する非線形光学材料の製造方法；

〔10〕 周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶にその上下から単分極の光学結晶を融着せしめることを特徴とする上記〔9〕記載の製造方法；

〔11〕 上記〔1〕～〔8〕のいずれか一記載の非線形光学材料を製造することを特徴とする上記〔9〕又は〔10〕記載の製造方法；

【0011】〔12〕 上記〔1〕～〔8〕のいずれか一記載の非線形光学材料を使用していることを特徴とする波長変換装置；

〔13〕 波長変換装置が、レーザー光の波長を変換することを特徴とする上記〔12〕記載の装置；

〔14〕 波長変換装置が、レーザー光源であることを特徴とする上記〔12〕又は〔13〕記載の装置；

〔15〕 上記〔1〕～〔8〕のいずれか一記載の非線形光学材料を使用していることを特徴とする光情報処理装置；

〔16〕 半導体レーザーと、上記〔1〕～〔8〕のいずれか一記載の非線形光学材料を使用された光波長変換素子とを備えたレーザー光源と、情報記録又は情報再生媒体を有し、前記光波長変換素子に半導体レーザーからの基本波が入射し、発生した高調波の高次モードを射出させ、放射された高調波のビームを前記記録媒体又は再生媒体に照射するものであることを特徴とする上記〔15〕記載の光情報処理装置；

【0012】〔17〕 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料（非線形光学結晶）を単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）で上下から挟んで接合することにより、周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学材料（非線形光学結晶）の有効開口面積を増大化せしめることを特徴とする方法；

〔18〕 接合が、融着によりなされているものであることを特徴とする上記〔17〕記載の方法；

〔19〕 非線形光学材料（非線形光学結晶）が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ 〔ここで、 $\text{M}^1=\text{K}$ 、 Rb 、 Tl 、 Cs などで、 $\text{M}^2=\text{P}$ 、 As など〕及びこれらに種々の元素をドーピングしたものから成る群から選ばれたもののz板である上記〔17〕又は〔18〕記載の方法；

〔20〕 周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料（非線形光学結晶）を単分極の非線形光学材料（非線形光学結晶）で上下から挟んで接合することにより、周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学材料（非線形光学結晶）を通過せしめられる光波のビーム形状の歪みを減少化することを特徴とする方法；

〔21〕 接合が、融着によりなされているものであることを特徴とする上記〔20〕記載の方法；及び

〔22〕 非線形光学材料（非線形光学結晶）が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ 〔ここで、 $\text{M}^1=\text{K}$ 、 Rb 、 Tl 、 Cs などで、 $\text{M}^2=\text{P}$ 、 As など〕及びこれらに種々の元素をドーピングしたものから成る群から選ばれたもののz板である上記〔20〕又は〔21〕記載の方法を提供する。

【0013】本発明において「接合」とは、接合前の各結晶（非線形光学材料）の有している性状（例えば、光学的性状、代表的には分極方向などの物性など）を光学的に損なわないようなものであれば、特に制限はなく、少なくとも二つの部材が結合して一緒になっている状態を指す。該「接合」とは、接合している二つの結晶面などの面の間には、実質的に空気層などが存在していない状態を指していてもよい。「周期」とは、一般的には時間のディメンションであるが、本発明では、光学材料、特に光学結晶体の内部を所定の光が通る経路における長さのディメンションをも併せて意味する。「ドメイン」とは、強誘電体の分極が同一方向に揃って存在する領域を指している。本発明のその他の目的、特徴、優秀性及びその有する観点は、以下の記載より当業者にとっては明白であろう。しかしながら、以下の記載及び具体的な実施例等の記載を含めた本件明細書の記載は本発明の好ましい態様を示すものであり、説明のためにのみ示されているものであることを理解されたい。本明細書に開示した本発明の意図及び範囲内、種々の変化及び／又は改変（あるいは修飾）をなすことは、以下の記載及び本明細書のその他の部分からの知識により、当業者には容易に明らかであろう。本明細書で引用されている全ての特許文献及び参考文献は、説明の目的で引用されているもので、それらは本明細書の一部としてその内容はここに含めて解釈されるべきものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の非線形光学材料の一実施態様を図2に示す。本発明の特徴構造は、分極反転構造を有する非線形光学材料1のZ軸方位（結晶のC軸）が分極方向となっており、結晶のZ軸を法線とし、X-Y軸を含むZカット面z（z面と平行な面で切り出された平板をz板という）のそれぞれを上下からサンドイッチする形態で単分極の非線形光学材料3及び4でもって挟持されたような形態である。図3には、図2に示されるような態様の本発明の非線形光学材料が、分極反転構造を有する非線形光学材料1に上下から単分極の非線形光学材料3及び4を接合することにより構成される様子を模式的に描いたものである。分極反転構造は、通常、分極が導波方向に沿って周期的に反転するように構成される。

【0015】周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料と単分極の非線形光学材料とが接合された構造を持つ非線形光学材料の製造方法としては、例えば、接合面

を接した後融着させる方法、接合面を接した後加圧圧着する方法、加圧した後非線形光学材料のキューリ一点以下の温度で拡散接合などにより接合させる方法、非線形光学材料と同程度の屈折率をもつ接着剤で該材料どうしの界面を接合させる方法等が挙げられる。より具体的には、例えば特許第2902365号公報に記載されたような結晶結合体の製造方法などの方法を適用して、周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料と単分極の非線形光学材料とが接合された構造を持つ非線形光学材料を製造することができる。例えば、主成分が同じ非線形光学結晶の特定結晶軸に特定角で交差する平行面の両面を光学研磨し、この光学研磨面を各非線形光学結晶が同軸となるように重ね合わせて光学的に密着させ、全体を均一に加熱して一体化する。

【0016】接合されて用いられる非線形光学結晶は、単分極の非線形光学結晶の屈折率が周期的な分極反転構造を有するものの屈折率と同じであるか、あるいはそれよりも小さなものである。さらに、周期的な分極反転構造を有する材料に接合される材料は、その屈折率が周期反転のもののそれに近いものが好ましい。使用する主成分が同じ非線形光学結晶は、同軸になるように成形切断し、相互対面になる境界面の両面を高精度に光学研磨して相互対面が境界面となる光学研磨面同士を、例えば同軸になるように重ね合わせて光学結合（光学研磨面同士を光学的に密着）させ、一体同化する。接合にあたっては、接合面の平滑性及び清浄性、そして接合時の採用温度は重要なパラメーターであり、それらは各材料（結晶）毎に適切な値を実験により選んで採用されるものである。接合にあたり、必要に応じて圧力を加えることもできる。また接合面を圧着せしめている時間も適宜適切な時間を選択して適用できる。接合面が平滑であればある程、接合に必要とされる圧着圧とか温度は低くすることができるし、接合に要する時間も短くすることができる。必要に応じて接合面は、界面活性剤（デタージェント）、純水、有機溶媒（トリクロロエタン、メタノール、アセトンなど）などを使用して洗浄される。加熱は、必要に応じ、水素あるいはアルゴン、窒素などの不活性気体雰囲気下、あるいは真空又は減圧下に行うこともできる。

【0017】研磨などは、当業者に広く知られた方法で行うことができ、例えば、手による加工、機械加工、化学的加工、それらの組み合わせでおこなうことができる。手による加工においては、研磨剤などを使用することもできる。機械加工としては、例えば、ダイシング、噴射加工および超音波加工等を包含してよい。具体的にダイシングとはダイシングブレード等を用いて、接合する面を削り平滑面を形成するものである。噴射加工とは試料に砥粒を噴きつけて任意の加工形状を得る方法であり、超音波加工とは試料に切削工具を当てて、砥粒を流しながら工具の形状に合わせて加工を行う方法であ

る。得られた周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料と単分極の非線形光学材料とが接合された構造を持つ非線形光学材料の厚さは、1 mm以上、好ましくは1~10 mm程度であるが、厚いものが得られれば得られるほど大きな出力のビームを扱えるなどの利点を得られることから好ましいことは理解されよう。

【0018】周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料の製造方法としては、当該分野で広く知られた方法を使用でき、例えば特開平9-127567号公報及びそこで引用されている文献などを参照することができ、それらの開示はそれを参照することにより本明細書の一部としてその内容はここに含めて解釈されるべきものである。該製造方法としては、例えば電解液を用いて分極反転を起こさせる方法、電解液を用いないで分極反転させる方法などが挙げられる。電解液を用いない方法は、非線形光学材料の非反転領域上に絶縁膜を設け、これに金属膜を介して電圧を印加することによって、該材料を分極反転させる方法、若しくは非線形光学材料の反転領域上にのみ金属膜を形成して、電圧を印加することによって、該材料を分極反転させる方法などである。また、電解液を用いる方法としては、非反転領域の非線形光学材料表面に絶縁膜を設けた構造物に電解液を介して電圧を印加する方法、反転領域の材料表面に金属膜を設け、その面を絶縁膜で覆った構造物に電圧を印加する方法、さらに非反転領域の非線形光学材料表面に設けた絶縁膜並びに該材料の表面及び該絶縁膜を覆う導電膜よりなる非線形光学材料構造物に、電解液を介して電圧を印加する方法などがある。このようにして非線形光学材料の分極反転領域と非分極反転領域がある間隔で配置されている非線形光学材料が得られる。一つに分極反転領域と一つに分極反転領域とを併せたドメイン反転の周期 Λ は、製品の特性によって任意に設計され、通常は3~100 μm 程度である。分極反転領域の幅と非分極反転領域の幅は、同一または異なってもよいが、分極反転領域と非分極反転領域との比率が1:1であるものが好ましい。

【0019】例えば、光第2高調波発生素子を構成する場合、分極反転層の1周期 Λ は、入射する基本波の波長を λ 、基本波の伝搬定数を $\kappa(\lambda)$ 、第2高調波の伝搬定数を $\kappa(\lambda/2)$ とすると、

$$\kappa(\lambda/2) - 2\kappa(\lambda) = 2(2m-1)\pi/\Lambda$$

(m; 自然数)

の関係を満たすように設定されるのが良く、 $m=1$ となるように設定することにより第2高調波を最も効率良く発生させることができる。

【0020】通常、周期的な分極反転構造を有する非線形光学材料の製造は、例えばフェノールノボラック樹脂などの感光性有機高分子膜といったレジストを使用したレジストパターンニングによる電極形成法が、高い再現性並びに設計の自由度が高いので採用される。そこでは、一般的にはフォトリソグラフィによりパターン形成処理

され、その工程には、洗浄、エッチングなどの処理が含まれてよい。

【0021】本発明で使用する非線形光学材料としては、無機非線形光学材料及び有機非線形光学材料のいずれでもよい。好ましい非線形光学材料としては、強誘電体結晶が挙げられる。本発明で使用する強誘電体結晶としては、分極反転構造を形成しうるものであればよく、特に限定されない。該強誘電体結晶は、特に、電気光学効果など種々の非線形光学効果を示すものが好ましいものとして挙げられる。例えば、 LiNbO_3 (LN)、 LiTaO_3 (LT)、 $\text{M}^1\text{TiOM}^2\text{O}_4$ [ここで、 $\text{M}^1=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$ などで、 $\text{M}^2=\text{P}, \text{As}$ など] などの代表的なものや、これらに種々の元素をドーピングしたものが挙げられる。無機非線形光学材料としては、例えばLN、LT、 KTiOPO_4 (KTP)、 $\text{LiNbP}_4\text{O}_{12}$ (LNP)、 KNbO_3 (KN)、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN)、 KTiOAsO_4 (KTA)、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)、 LiB_3O_7 (LBO)及び KH_2PO_4 (KDP)などが挙げられる。有機非線形光学材料としては、例えばメタニトロアニリン(mNA)、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、4-ブromo-4'-メトキシカルコン(カルコン)、4-シクロオクチルアミノニトロベンゼン(COANB)、3-アセトアミド-4-ジメチルアミノニトロベンゼン(DAN)、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン(DANS)、ジメチルアミノスチルバゾリウムトシレート(DAST)、ジシアノビニルアニソール、3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール(DMNP)、N-メトキシメチル-4-ニトロアニリン(MMNA)、4'-ニトロベンジリデン-3-アセタミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)、L-アルギニンフォスフェート・1水和物(LAP)、2-アダマンチルアミノ-5-ニトロピリジン(AANP)およびポールドポリマーなどが挙げられる。

【0022】上記無機非線形光学材料、特に強誘電体結晶としては、分極反転形状が分極反転領域全面で均一であり、結晶基板の裏面まで形状が維持される点および材料特性が良く(非線形光学定数が大きい)、製品の波長変換効率が高い点から、LT、LNおよびKTPを使用することが好ましい。特にLNは、良質かつ大型の光学結晶を成長させることが可能であり、その非線形光学定数も大きい($d_{33}=27\text{ pm/V}$)という利点を有することから好ましい。LN、LT等では、結晶軸方向としてZ軸方向に自発分極方向が一致する結晶構造を有する傾向にあり、自発分極方向を反転させる(分極反転させる)ことにより、結晶軸の+方向と-方向とが逆転する特徴をもっている。そこで分極反転させると同一表面において、+Z面と-Z面(一般に結晶軸に垂直な面)とが周期的に現れることになる。特にLNの場合、Z軸を反転することでこれと直交するY軸、X軸も同様に反転することができる。

【0023】非線形光学材料の製造方法は、特に制限はなく、当該分野で当業者に知られた方法あるいはそれらの方法を修飾した方法により行うことができる。非線形光学材料の厚さは特に制限はないが、研磨などの加工の

しやすさ、プロセスにおける取り扱いやすさ、または分極反転時における電子なだれ破壊をさせない点を考慮して選択される。好ましくは、波長変換で大出力光をとりだすために、入射光パワーが多く入れられる(大きなビーム径の入射光が入れられる)点から厚い方がよい。非線形光学材料の形状は、特に制限はない。ただし、反転前の非線形光学材料は自発分極の方向が単一であることが望ましい。

【0024】本発明で使用する非線形光学材料には不純物が含まれてもよい。無機非線形光学材料に含まれる不純物としては、希土類元素、金属元素、金属酸化物などが挙げられる。有機非線形光学材料に含まれる不純物としては、有機色素などが挙げられる。また、製品の要求される特性に応じて、不純物を非線形光学材料にドーピングしてもよい。希土類元素としては、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、例えばランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)などが挙げられる。金属元素としては、例えば鉄、ニッケル、クロム、コバルト、アルミニウム、チタン、亜鉛などが挙げられる。金属酸化物としては、例えば酸化マグネシウムなどが挙げられる。非線形光学材料に不純物をドーピングする方法は、自体既知の方法で行われる。本発明で使用する非線形光学材料としては、該非線形光学材料による光学結晶体を、単に、その非線形光学性のみを利用するもののみでなく、例えば特開平9-127567号公報に開示されているような、電気光学効果をもつ性質

(「電気光学性」といわれる)と共に非線形光学性を有する光学結晶体として利用しうるもの、さらにはそれらの性質(電気光学性及び非線形光学性)に加えてレーザー活性をもつ光学結晶体として利用しうるものなどが含まれてよい。特開平9-127567号公報の開示は該文献を参照することにより本明細書の一部としてその内容はここに含めて解釈されるべきものである。

【0025】本発明の非線形光学材料により構成された波長変換素子は、高効率の変換が可能な素子であって、近年各方面から要望の多い光ディスク記録用、各種可視光センサー用、理化学計測用などの光源として充分に利用されうるものである。さらには、光ディスクドライブのピックアップ用光源、レーザープリンターの書き込み用光源、遠隔通信、光計測、光化学、光表示素子の光源などに利用される。本発明の非線形光学材料は、レーザー光を用いた光記録及び/又は再生、光磁気記録及び/又は再生等にも利用可能である。例えば、光第2高調波発生素子(second-harmonic generation: SHG 素子)を使用すれば、半導体レーザーで発振した近赤外～赤色光を導入すると青色～近紫外光を得ることができ、緑～青

色光を導入すると、深紫外光を得ることができるなど、コヒーレント光の実現可能な波長範囲を拡大することができ、これに伴ってレーザーの利用範囲の拡大と各技術分野でのレーザー利用の最適化を図ることができる。

【0026】したがって、半導体素子の製造、物質加工、表示装置、印刷装置、3次元ホログラム再生装置、光化学、計測、反応モニター等への適用が可能である。例えば近赤外～赤色のレーザー光を導入して得られる青色～近紫外光出力は、高密度光記録などの用途に非常に有用であるし、緑～青色のレーザー光を導入して得られる深紫外光出力は、半導体素子の製造、物質加工などの用途に非常に有用である。擬似位相整合方法とは、非線形光学材料により構成された波長変換素子中を導波する周波数 ω の基本波及び周波数 2ω の第2高調波はその位相伝搬速度を等しくする必要があるが、このように位相伝搬速度を等しくする方法の一つとして、素子中に周期的に分極反転域を設け、疑似的に導波する光の位相伝搬速度を等しくする技術である。本発明の非線形光学材料は、擬似位相整合技術に利用されて有用である。本発明の非線形光学材料は、例えば特開平9-127567号公報に開示されているような、光デバイスに適用されても有用である。

【0027】

【実施例】以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に本発明の説明のため、その具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本発明の特定の具体的な態様を説明するためのものであるが、本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。本発明では、本明細書の思想に基づく様々な実施形態が可能であることは理解されるべきである。全ての実施例は、他に詳細に記載するもの以外は、標準的な技術を用いて実施したもの、又は実施することのできるものであり、これは当業者にとり周知で慣用的なものである。

【0028】実施例1

(1) ウェハの周期ドメイン反転方法

LiNbO₃ (LN) 基板を有機溶媒を用いて超音波洗浄を行う。次にフォトリソレジストをスピンコートにより約1.9ミクロンメートルの厚さでコートし、フォトリソグラフィにより、周期レジストパターンを作製する。図4には、直径3インチ、厚さ500 μ mのLNウェハに、図の上方から下方にかけ、周期 Λ がそれぞれ26 μ m～31.2 μ mとなるようにパターンが付されていることが示されている。次にLiCl液体電極を用いることにより電圧印加を以下のように行う。図5には、周期分極反転を直接電界印加で行う場合に使用する装置の模式図を示す。表面にパターンニングした結晶は、治具に固定し治面放電を防ぐために絶縁油を結晶の周りに注入し、LiCl液体電極を介して高電圧印加系により電圧印加を行う。高電圧印加系は、バイアス用高電圧電源、高電圧パルス発生用電源、

電流計、積分器、比較器から構成されている。電圧印加後に電圧をすぐ遮断してしまうと分極反転の戻りがあるため、高電圧電源は2つに分け、一方でサンプルをバイアスしている。電圧印加を行うには、バイアス電圧、パルス電圧、電荷量の設定を行わなければならないが、適正電荷量は次の式から求められる。

$$【0029】Q = 2Ps \cdot S$$

Qは電荷量、Psは自発分極、Sは分極反転面積である。この式は、表面電荷を中和していたイオンと反転する自発分極の電荷量の和を表している。なお、自発分極の値は一般的な一致溶融組成（congredient: congruent）のLN、LTでは、それぞれ0.71 C/m²、0.5 C/m²とされているが、本発明者等の研究による測定より、これらの値を1.05～1.25倍した値が適正值であると考えられる。また、LN、LTの抗電界は21 kV/mmであり、0.5 mm厚の結晶の反転に必要な電圧値は10.5kV以上となる。こうして作製された周期的な分極反転構造を有する非線形光学結晶、すなわち周期ドメイン反転LiNbO₃ (PPLN: periodically poled LiNbO₃)のウェハを以下の処理に使用した。PPLNのドメイン反転周期は、26～31 μ m (0.5 μ m 間隔)のものを作製した。同様にして、LiTaO₃ (LT)についても、PPLTを得ることができる。

【0030】(2) PPLNウェハ及びLNウェハ表面処理方法並びに加熱融着

厚さがそれぞれ500 μ m、直径3インチのPPLNウェハ(z板)と単分極の非線形光学結晶、すなわちシングルドメインLiNbO₃ (LN)の二枚のウェハを表面処理にかけた。ついでPPLNウェハを上下から二枚のLNウェハで挟んで接合面を重ね合わせ、加熱融着させた。ウェハの表面処理は、接合面は十分に平滑となるように研磨し、研磨後半導体用の洗浄剤及び純水を用いてその表面を洗うことを含んだものである。

【0031】(3) 光パラメトリック発振 (optical parametric oscillation: OPO)用結晶のカット

上記で融着されて得られたPPLNウェハを中間層とし二枚のLNウェハで挟まれた融着ウェハは図6に示されるように、おおよそ13.5 x 40 x 1.5 mm³のサイズに切り出した。切り出しは、まずドメイン反転パターンにそって、幅10 mm、長さ40 mm余にダイヤモンドソーにより切り出し、ついで研磨する。研磨後のサイズ(長さ)は、ほぼ40 mmである。結晶端面の光学研磨は、やといで研磨試料を包み込み、カーボランダムによる手磨きにより行った。また結晶端面へのARコーティングは、電子ビーム蒸着により行った。コーティングでは、SiO₂を使用信号光波長の1/4(本実施例では1.06 μ m x 1/4 = 0.265 μ m)に相当する光学長だけ付けることにより、反射率を軽減せしめた。少なくとも28.0 μ m、28.5 μ m、29.0 μ m及び29.5 μ mの Λ の周期ドメインをもつ融着結晶をそれぞれ得て、実験に使用した。

【0032】実施例2

上記のようにして作成した融着LiNbO₃結晶(構造:LN-PPLN-LN)を使用して、擬位相整合光パラメトリック発振(quasi-phase-matched optical parametric oscillation: QPM-OPO)を行い、その特性を調べた。QPM-OPOの励起光源には、QスイッチNd:YAGレーザー(パルス幅=35 ns又は25 ns、繰り返し=50 Hz)を用いた。集光光学系としては、ガリレオ系+集光レンズを使用した。励起光のビーム径は、結晶中で230 μmである。図7に*

*は、実験系の概要が模式的に描かれている。図7中、1は外部ミラー無し、2は入力ミラーのみ、そして3は入出力ミラー存在下での実験をそれぞれ示している。Λ(grating period): 29.5 μmの本発明の融着LiNbO₃結晶を使用して、結晶温度: 250 °C、シグナル波長: 1.61 μmでの結果は次の表1のとおりであった。

【0033】

【表1】

	しきい値 [μJ]	スロープ効率 [%]	最大ポンプ強度 [mJ]	最大出力 [mJ]
1	153	32.9	5.14	1.61
2	116	32.3	3.51	1.03
3	78	26.7	2.47	0.62

1: 外部ミラー無し
2: 入力ミラーのみ
3: 入出力ミラー

【0034】 grating period=29.5 μmの本発明の融着LiNbO₃結晶を使用して、結晶温度=250°C、シグナル波長=1.61 μmで、発振しきい値: 410 μJ、スロープ効率38%、最大シグナル波出力: 2.35 mJ @ 6.35 mJ pump、そしてポンプビーム径 $1/e^2$ dia = 480 μm という結果を得た。発振波長の温度同調特性は、PPLN単板の場合と同様であった。また結晶端面の損傷しきい値は、約270 MW/cm² (1.064 μm, 35 ns)であった。これは、LN単板の値とほぼ等しいものである。図8には、PPLN単板の場合に比して、本発明の融着接合した結晶の場合その開口面積が増加している様子が示されている。ガウシアンビームによる励起では、 $1/e^2$ 半径内に全エネルギーの86%が存在している。また発振に寄与する領域は、しきい値を越える領域である。

【0035】 対照として、三枚のPPLNを融着したものは、先ずその製作については、融着の際に各基板のドメイン構造を精密にあわせなければならず、そのプロセスを完全に行うことは不可能に近い。そして実際、透明サンプルを使用しなければならず、顕微鏡下で三枚を一致させることは至難であった。こうしたことから、その効率は低いし、しきい値も高いものであった(最大出力@ポンプエネルギー: 2.2 mJ @ 22.5 mJ、しきい値: 4.4 mJ、結晶長: 12 mm)。

【0036】 本発明で使用している結晶は、大きなものを容易に得ることが可能という利点に加え、安価に得ることができ、また動作長の長いものを得ることができるという利点もある。本発明に係る接合構造(典型的には、融着構造)によれば、単分極の非線形光学材料(典型的には、非線形光学結晶)の部分にまでレーザー光を分布させることにより、より大きいビーム径のレーザー光を用いることができ、レーザー光のエネルギー密度を低くすることができるので、非線形光学結晶の光損傷を抑制することができ、より高強度のレーザー光を入射す

ることができ、その結果光波長変換された出力も高強度となる。そして、周期的に分極軸を反転した非線形光学結晶を中心に単分極の非線形光学結晶を接合(典型的には、融着)することにより、接合(融着)したときに生じる結晶の歪みに伴う屈折率の変化を減少することができるので、融着した結晶に光波を通過させるときの光波のビーム形状の歪みを減少させることができる。

【0037】

【発明の効果】 レーザーの波長によって細胞組織に与える影響が異なるため、手術の効果と照射治療の種類に従って各種波長のレーザー光およびそれらの波長変換光が使い分けされている。固有波長10.6 μmのCO₂レーザー光は皮膚表面でほとんどが吸収されるため外科手術(一般外科、脳神経外科、耳鼻科、産婦人科、歯科等)用レーザーメスとして古くから多用されている。しかし、CO₂レーザー光は石英光ファイバーを透過しないため、多関節形導光路や中空金属導波路、またはKRS-5をコアとしたクラッド型光ファイバーによる伝送方式が採用されている。

【0038】 一方、固有波長1.06 μmのNd-YAGレーザーの光は生体内部で広がる性質があるため切開には不向きだが、消化器系・膀胱・気管支・肺等である体積をもった腫瘍などを凝固させて除去する場合や出血を凝固して治療する外科手術(肝臓外科、脳神経外科等)用レーザーメスとして用いられ、光ファイバー技術の進歩と相まって非切開で消化器系の治療を行うレーザー内視鏡に適用されている。近年、Erを添加イオンに用いた3 μm波長のEr-YAGレーザーは、細胞との相互作用が強いためレーザー手術への応用に大きな有意性を有しているが(応用物理、第63巻、第5号、480頁、1994年)、励起には多くの場合フラッシュランプが用いられ、半導体レーザー励起による全固体化が難しい。Er-YAGの他に3 μm帯の光を得る方法としては10.6 μm波長のCO₂レーザーの

20

30

40

50

3倍波 ($3.5\ \mu\text{m}$)を用いる場合もあるが、エネルギー変換効率は低く、装置の大型化が避けられない現状である。

【0039】本発明では、接合されてはいるが結晶厚の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を、高度な技術を要せず、容易に且つ高精度に得ることができる。したがって、結晶厚の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を波長変換結晶として用いれば高出力ビームを得ることができ、レーザーメス、物質加工用高出力レーザーなどとすることができる。本発明では、有効開口面積の大きい分極反転構造を有する非線形光学材料を使用したシステムの構築が可能になる。本発明では、入射レーザービーム径が大きくでき、その歪みも防ぐことが可能であり、その結果、レーザー光密度を下げることで、レーザーによる結晶破壊を防ぐことができるだけでなく、所定の出力に設計することも容易で、高出力化することができる。また励起光として、Nd:YAGレーザー等の全固体レーザーが利用可能であり、小型で高効率なシステムの構築が容易である。

【0040】本発明の非線形光学材料、つまり、周期的に結晶の分極軸が反転されている非線形光学結晶(z板)を単分極の光学結晶で上下から挟んでいる構造を持つものを使用すれば、大口径ビームを得ることが可能であり、 $10\ \mu\text{m}$ 波長炭酸ガスレーザーなどを励起光源として使用した高出力レーザーメスを簡単且つ安価に提供可能となる。本発明は、前述の説明及び実施例に特に記載した以外も、実行できることは明らかである。上述の教示に鑑みて、本発明の多くの改変及び変形が可能であ *

*り、従ってそれらも本件添付の請求の範囲の範囲内のものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】周期的に分極反転している構造を有する非線形光学材料(結晶)を模式的に示す図である。

【図2】本発明の接合(融着)非線形光学材料(結晶)の一実施態様を示す。

【図3】図2に示されるような態様の本発明の非線形光学材料を構成するために、分極反転構造を有する非線形光学材料1に上下から単分極の非線形光学材料3及び4を接合する様子を模式的に描いたものである。

【図4】直径3インチ、厚さ $500\ \mu\text{m}$ のLNウェハに、図の上方から下方にかけ、周期 Λ がそれぞれ $26\ \mu\text{m} \sim 31.2\ \mu\text{m}$ となるようにパターンが付されていることを示している図である。

【図5】非線形光学材料の周期分極反転を直接電界印加で行う場合に使用する装置の模式図を示す。

【図6】実施例1で作製された本発明の接合(融着)非線形光学材料(結晶)の一実施態様を示す。

【図7】擬位相整合光パラメトリック発振測定系(装置)の概要を模式的に描いた図である。

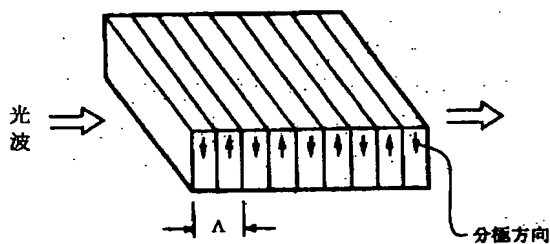
【図8】PPLN単板(左側)の場合に比して、本発明の融着接合した結晶(右側)の場合その開口面積(ビームに対する)が増加している様子を示す図である。

【符号の説明】

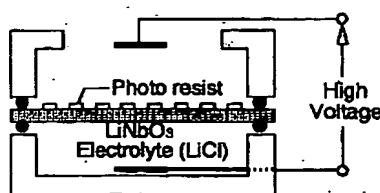
1：分極反転構造を有する非線形光学材料(結晶)

3及び4：単分極の非線形光学材料(結晶)

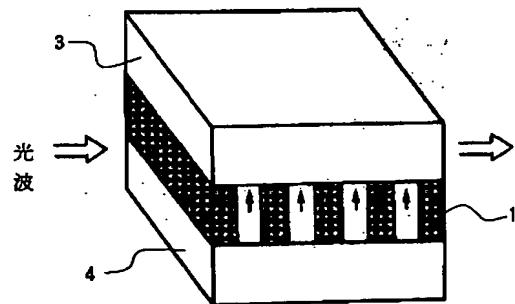
【図1】



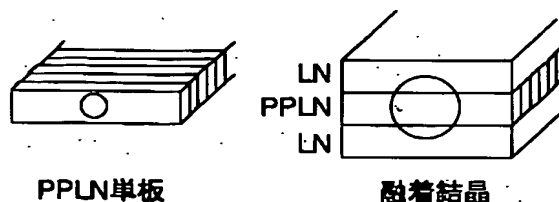
【図5】



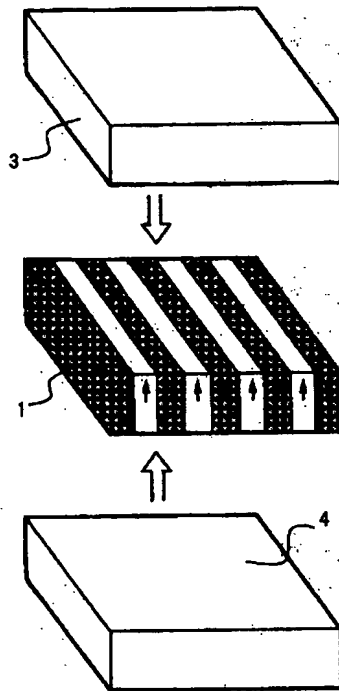
【図2】



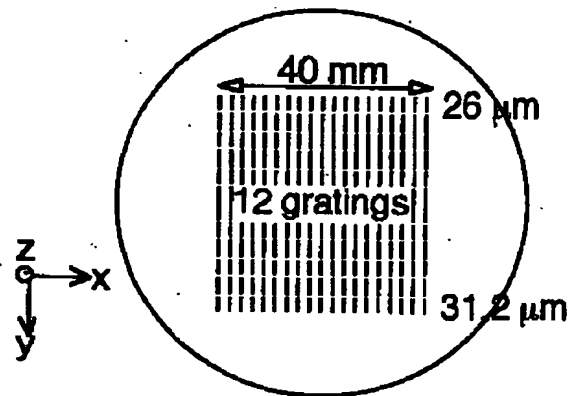
【図8】



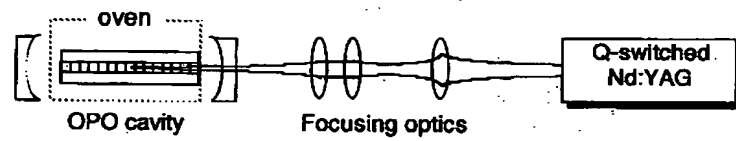
【図3】



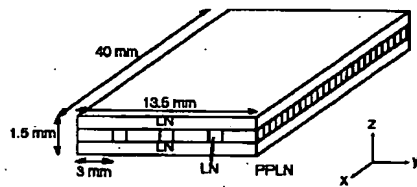
【図4】



【図7】



【図6】



励起光源

Qスイッチ Nd:YAG レーザー

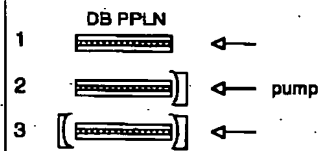
25 ns, 50 Hz

集光光学系

ガリレオ系+集光レンズ

 $1/e^2$ dia. = 390 μ m

共振器

External mirrors
 $r=50$ mm

Cavity length = 50 mm

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.